

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
THE NATIONAL BOARD OF PATENTS AND REGISTRATION

Helsinki, Finland 23.02.96

90/F/196/00090

08/875424

PRIORITY DOCUMENT

Hakija
Applicant

A. AHLSTROM CORPORATION
Noormarkku

Patenttihakemus nro
Patent application no

954407

Tekemispäivä
Filing date

19.09.95

Etuoikeushak. no
Priority from appl.

953064 FI

Tekemispäivä
Filing date

20.06.95

Kansainvälinen luokka
International class

D 21C

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä ja laitteisto massan käsittelemiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

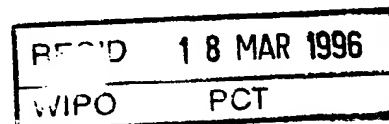
This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

Etuoikeustodistus 330,- mk
Priority document FIM 330,-

Osoite: Albertinkatu 25
Address: P.O.Box 154
FIN-00181 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 90 6939 500
Telephone: + 358 0 6939 500

Telefax: 90 6939 5204
Telefax: + 358 0 6939 5204



L 1

1

Menetelmä ja laitteisto massan käsittelymiseksi

5 Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä ja laitteisto massan käsittelemiseksi. Eräänä keksinnön kohteena on alkuainekloorivapaa valkaisu-sekvenssi, joka sopii käyttökohteisiin, joissa kuitenkin halutaan käyttää klooridioksidia. Klooridioksidin käyttöä sekvenssissä on kuitenkin minimooitu järjestämällä dioksidival-

10 kaisun prosessiolosuhteet optimaaliksi klooridioksidille, jolloin jätevesien AOX-luku voidaan pitää hyvin pienenä. Keksintö kohdistuu myös erääseen esimerkiksi valkaisussa käytettävään laiteratkaisuun, jolla tehdään mahdolliseksi tehtaan höyrynkulutuksen merkittävä vähentäminen.

Selluloosatehtaat ovat nykyisin pyrkineet eroon alkuainekloorin ja myös osittain klooridioksidin käytöstä. Syinä ovat sekä ympäristönsuojelulliset seikat että markkinatekijät. Alkuainekloorista aiheutuvat haittoja ovat sekä selvästi havaittavat

15 pahanhajuiset kaasumaiset päästöt että nestemäiset päästöt sellutehtailta vesistöihin. Nestemäinen klooridioksidi ei aiheuta hajuhaittoja samassa mittakaavassa, vaan sen haittavaikutukset kohdistuvat pääasiassa vesistöihin. Kuitenkin verrattaessa näitä kloorikemikaaleja niiden vesistöille aiheuttamaa kuormitusta kuvaavan AOX-luvun avulla on alkuainekloori moninkertaisesti klooridioksidia haitallisempi

20 kemikaali. Kloorin AOX-luku on luokkaa 4 - 7 ja klooridioksidin 1 - 1.5 tai jopa jonkin verran alle yhden. Klooridioksidin AOX-luku voi jopa olla alle 0.5, kun klooridioksidia käytetään nyt esillä olevan keksinnön mukaisesti yhdessä peroksidin ja otsonin kanssa.

25 Markkinatekijät ovat, etenkin Euroopassa, ajamassa sellutehtaita luopumaan joko kokonaan kloorin tai ainakin alkuainekloorin käytöstä, koska loppukäyttäjät eivät halua olla tekemisissä kloorivalkaistun massan kanssa. Niinpä selluloosateollisuus on ottanut käyttöönsä kaksi tuotemerkin tavoin käytettyä kirjainlyhennettä TCF ja FCF, joista ensimmäinen viittaa täysin kloorittomasti valmistettuun mas-

30 san (Totally Chlorine Free) ja toinen alkuainekloorivapaaseen massaan (Elemental Chlorine Free).

Klooridioksidia käyttävät sekvenssit ovat kuitenkin edelleen suosittuja ja mahdollisia myös ympäristömielessä. Syitä siihen on monia. Klooridioksidi on muihin

kemikaaleihin verrattuna hinnaltaan hyvin kilpailukykyinen; klooridioksidin hinta on tätä nykyä noin puolet esimerkiksi kilpailevan peroksidin hinnasta. Myös dioksidivalkaisulla saatavan massan lujuus- ja vaaleusarvot ovat hyvät. Itse asiassa vähintään samaa luokkaa kuin peroksidilla samalla kemikaalinkulutuksella (kg/adt).

Keksintömme eräänä kohteena on sovittaa yksi tai useampi klooridioksidivaihe (D) kokonaistaloudellisesti ja ympäristöystävällisesti nykyaikaisia valkaisu-kemikaaleja kuten esimerkiksi otsonia (Z) tai peroksidia (P), toisin sanoen vetyperoksidia tai jotakin muuta vetyperoksidin tavoin valkaisussa käyttäytyvää kemikaalia käyttävään valkaisu-
10 sekvenssiin. Sen sijaan, että aiemmin klooridioksidia on käytetty valkaisussa pääkemikaalina, on keksinnössämme klooridioksidin roolia muutettu niin, että sitä käytetään lähinnä lisä- tai apukemikaalina aktivoimaan ja
15 altistamaan massa pääkemikaalin vaikutukselle. Klooridioksidivaiheen suodokset voidaan käsitellä yhdessä kloratointivaiheen suodosten kanssa erillisessä haihdutinyksikössä, joten dioksidivaiheesta ei sinällään pääse klooripäästöjä jätevesiin.

Klooridioksidin käyttö esimerkiksi sekvensseissä ZD-EOP-ZD-D tai ZD-FOP-DQ-P₀ jää hyvin alhaiseksi. Klooridioksidia käytetään lähinnä lisäkemikaali otsoni- ja peroksidivalkaisussa. Klooridioksidin annostus voi olla jopa niin alhainen kuin 1 - 30 kg klooridioksidia laskettuna aktiivikloorina massatonnin kohden. Yleinen
20 tarve voi olla 10 - 20 kg klooridioksidia massatonnille. Klooridioksidia käytetään lähinnä parantamaan taloutta ja laatua. Yhdistetyillä vaiheilla DQ ja ZQ vähennetään peroksidin käyttöä, koska metallinpoisto ennen peroksidia on mm. mainituilla vaiheilla suoritettuna erittäin tehokas. ZD kuten myös DZ vähentää klooridioksidin käyttöä, koska jokainen otsonikilo laskee klooridioksidin käyttötarvetta 1 - 4 kg/adt. EOP on alkalinen vaihe, jossa peroksidiannostus on 0 - 10 kg/adt
25 ja P₀ on peroksidivaihe, jossa peroksidiannos on 5 - 40 kg/adt. Molemmissa käytetään myös happea 0 - 15 kg/adt, edullisesti 3 - 8 kg/adt.

Yhdistettyjen vaiheiden ZQ ja ZD käyttöä on kuvattu esimerkiksi A. AHLSTROM CORPORATION'in patenttihakemuksessa US 380,486. Sekä DQ- että AQ- vaihe on kuvattu A. AHLSTROM CORPORATION'IN patenttihakemuksissa FI 950749, FI 953343 ja SE 9502078. DQ ja AQ vaiheita on edullista käyttää ennen peroksidivaihetta.

Keksinnön eräänä toisena tarkoituksena on toisaalta pyrkiä vähentämään tehtaan energiankulutusta ja toisaalta tehdä mahdolliseksi erilaisissa lämpötiloissa suoritettavien käsittelyjen kytkeminen taloudellisella tavalla peräkkäin valkaisu-
10 venssiin. Esimerkiksi käy vaikkapa jo edellä mainitun klooridioksidin käyttö, joka muodostuu ongelmalliseksi yhdessä esimerkiksi nykyisin hyvin suosituksen peroksidin kanssa, koska klooridioksidia käyttävä valkaisu-
15 vaihe tavallisimmin ajetaan tehokasta peroksidivaihetta jonkin verran matalammassa lämpötilassa. Toisin sanoen, peroksidivaihetta seuraavaa klooridioksidivaihetta varten massaa tulisi jonkin verran jäähdyttää tai vastaavasti klooridioksidivaihetta seuraavaa peroksidivaihetta varten massaa tulisi lämmittää. Mikäli käytettäisiin tekniikan tasosta
tuttua lämmitystapaa eli suoraa höyrylämmitystä, lisääntyisi tehtaan höyrynkulutus melkoisesti aiheuttaen myös huomattavia taloudellisia kustannuksia.

20 Sama ongelma on nähtävissä myös otsonia käyttävissä sekvensseissä, koska otsonin käyttö tapahtuu useimmiten noin 50 - 80 asteen lämpötilassa, joskin korkeampiakin lämpötiloja (80 - 110 astetta) voidaan käyttää.

Ennalta on tunnettua, että edellä mainittuihin tarkoituksiin eli massan lämmittämiseen valkaisu-
25 varten käytetään höyryä, jolla massa lämmitetään suoraan. Toisin sanoen prosessi on kuviossa 1 kuvatun kaltainen. Tekniikan tason mukainen laitteisto koostuu massaa valkaisu-
vaiheeseen syöttävästä ns. MC-pumpusta 1 (prosessi suoritetaan tavallisimmin ns. keskisakeus- eli MC-alueella noin 10 - 15 %:n sakeudessa), höyrynsyöttimestä 2, sekoittimesta 3, reaktoritornista 4, massan
30 poistolaitteesta 5, puskusäiliöstä 6, massan poistopumpusta 7 ja poistetun höyryn lauhduttimesta 8. Kuten jo edellä kuvatusta laiteluettelosta käy ilmi, valkaisu-
prosessi toimii seuraavasti: Massa syötetään pumpulla 1 höyrynsyöttölaitteeseen 2,

jossa höyryä suoraan massan joukkoon syöttämällä saadaan massan lämpötila koholettua halutuksi. Höyryn sekoituksen jälkeen massa johdetaan sekoittimeen 3, jonka avulla, paitsi tasoitetaan mahdollisesti höyryn sekoituksessa syntyneet

5 lämpötilaerot, myös sekoitetaan haluttu/halutut valkaisukemikaali/t tai muut käsittelykemikaalit, kuten kelatointiaine, happo tai alkali massan joukkoon.

Sekoittimesta 3 massa johdetaan edelleen reaktiotorniin 4, jossa itse valkaisu-/käsittelyreaktion annetaan tapahtua. Esimerkiksi peroksidivalkaisussa lämpötila tornissa pidetään noin 100 asteessa, jopa noin 130 °C lämpötiloja on juskus ehdotettu, ja paine tornin alaosassa noin 10 - 8 bar ja tornin yläosassa noin 5 -

10 3 bar. Massa poistetaan tornista poistolaitteen 5 avulla puskusäiliöön 6, jossa massasta erottuu siinä vielä oleva höyry puskusäiliön yläosaan ja josta säiliöstä 6 massa poistetaan pumpun 7 avulla. Puskusäiliön 6 yläosaan erottunut höyry johdetaan lauhduttimeen 8, jossa höyrystä otetaan talteen siinä vielä oleva lämpö, jolloin syntyy lauhdevettä.

15 Kuvatussa prosessissa on kuitenkin muutamia haittapuolia.

- Ensinnäkin, massan joukkoon kondensoituu suuri osa höyrystä, jolloin massan sakeus pienenee olemaan sitä, mitä se oli pumpulta 1 lähtönsä.

20 - Toiseksi, paine höyrynsyöttimessä 2 on rajoitettava noin 9 - 10 bar:in, koska käytettävissä ei ole korkeammassa paineessa olevaa höyryä. Siten myös prosessipaine reaktiotornissa on rajoittunut edellä mainittuun arvoon.

- Kolmanneksi, lämmön talteenottamiseksi ja massan johtamiseksi seuraavaan prosessivaiheeseen tarvitaan suuri puskusäiliö-pumppu lauhdutin - kombinaatio.

25 - Neljänneksi, lauhduttimen suurin lämpötila on 100 astetta, koska paine alennetaan ulkoilmanpaineeseen.

- Viidenneksi, lauhduttimesta saatava lauhdevesi on likaista, koska sen mukana saadaan sekä jämiä valkaisukemikaaleista että valkaisu- reaktiotuotteista.

30

Tämäkertainen keksintömme toisaalta ratkaisee mainitut suorasta lämmönvaihdosta tulevat ongelmat hyvin elegantilla tavalla ja tekee muutamat jo muutenkin erittäin käyttökelpoiset ja tehokkaat valkaisusekvenssit, joissa käytetään klooridioksidia, kelatointia, happokäsittelyä, peroksidia ja/tai otsonia tai näiden erilaisia yhdistelmiä, entistä houkuttelevammiksi.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle ja laitteistolle tunnusmerkilliset piirteet käyvät ilmi oheisista patenttivaatimuksista.

10 Seuraavassa keksinnön mukaista menetelmää ja laitteistoa selitetään yksityiskohtaisemmin viittaamalla oheisiin kuvioihin, joista

kuvio 1 esittää jo edellä kuvatun tekniikan tason mukaisen valkaisuvaiheen,

kuvio 2 esittää keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaista laitteistotarkaisua,

15 kuvio 3 esittää keksinnön erään toisen edullisen suoritusmuodon mukaista laitteistoratkaisua,

kuvio 4 esittää keksinnön erään kolmannen edullisen suoritusmuodon mukaista laitteistoratkaisua,

20 kuvio 5 esittää keksinnön mukaista laitteistoa soveltavan valkaisuvaiheen erään edullisen suoritusmuodon.

kuvio 6 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään edullisen suoritusmuodon,

kuvio 7 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään toisen edullisen suoritusmuodon,

25 kuvio 8 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään kolmannen edullisen suoritusmuodon,

kuvio 9 esittää keksinnön mukaisen lalttelston eraan neljannen edullisen suoritusmuodon,

kuvio 10 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään viidennen edullisen suoritusmuodon.

30 kuvio 11 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään kuudennen edullisen suoritusmuodon.

- kuvio 12 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään seitsemännen edullisen suoritusmuodon,
kuvio 13 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään kahdeksannen edullisen suoritusmuodon,
5 kuvio 14 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään yhdeksännen edullisen suoritusmuodon,
kuvio 15 esittää keksinnön mukaisen laitteiston erään kymmenennen edullisen suoritusmuodon, ja
kuviot 16a - d esittävät keksinnön mukaisen laitteiston eräiden edullisten suoritusmuotojen mukaisia yksityiskohtia.

- Kuvion 2 mukainen valkaisuvaiheeseen kuuluu pumppu 110, edullisesti ns. MC-pumppu, jolla edullisesti keskisakeudessa oleva massa pumpataan jostakin edeltävästä käsittelyvaiheesta, esimerkiksi pesurilta 108 tai puristimelta, ensimmäiseen käsittelytorniin 112. Tornista 112 massa puretaan, edullisesti, joskaan ei välttämättä, huippupurkaimen 114 kautta toiseen käsittelytorniin 122. Mikäli huippupurkainta käytetään, se voi olla edullisesti jossakin määrin painetta korottava 0.1 - 10, edullisesti 1 - 5 bar. niin, että sen kehittämää painetta voidaan käyttää massan siirtämiseen tornista toiseen. Purkain 114 voi olla myös tarvittaessa varustettu kaasua erottavilla laitteilla A. AHLSTROM CORPORATION'in patenttihakemusten PCT/FI90/00085 tai PCT/FI92/00216 mukaisesti. Keksinnön kuvion 2 mukaiselle suoritusmuodolle on ominaista, että ensimmäinen käsittelytorni 112 on happokäsittelyä (A) varten, jolloin happo (edullisesti rikkihappo tai jokin orgaaninen happo) syötetään ja sekoitetaan massan joukkoon edullisesti pumpussa 110. Hapon tarvetta voidaan huomattavasti vähentää tuomalla kuvattua AD-vaihetta edeltävälle pesurille 108 suodosta mainittua AD-vaihetta (hapan vaihe) seuraavalta pesurilta 126 (esitetty kuviossa 2 katkoviivalla). Siten happoa tarvitaan ainoastaan pH:n säätämiseen juuri halutuksi. Purettaessa massa tornista 112 sekoitetaan joko huippupurkaimessa 114 tai sen jälkeen tai erikseen järjestetyssä sekoittimessa massan pH:n säätöön alkalia. Edullisesti tornit 112 ja 122 yhdistävään putkilinjaan 116 on järjestetty sekoltin 118, jonka avulla massan joukkoon sekoitetaan klooridioksidia. Toisin sanoen torni 122 on kloori-

dioksiditorni. Klooridioksidilla on tarkoitus aktivoida massa myöhempiä valkaisu-käsittelyjä varten.

5 Kuvattu käsittelyvaihe koostuu siis kahdella eri kemikaalilla suoritettavasta por-
taasta A ja D. Ensimmäistä porrasta voidaan kutsua vaikkapa happoportaaksi.
Sen tarkoitus on parantaa massan valkaistavuutta. Se suoritetaan tyypillisesti
seuraavissa prosessiolosuhteissa:

- sakeus 8 - 20 %,
- lämpötila 80 - 110 °C,
- 10 - pH 3 - 5, ja
- aika 30 - 120 min, jolloin

massan kappaluku mainituissa A-portaassa laskee 1 - 6 yksikköä.

15 Suoritetuissa laboratoriokokeissa on todettu, että havupuumassalla kappalukupu-
dotus on 1 - 3 yksikköä ja lehtipuumassalla 2 - 6 yksikköä. Kummankin tyyppi-
set massat on keitetty ja sen jälkeen happidelignifioitu niin, että kappaluku on
alle 18, edullisesti alle 12. Kokeiden perusteella on todettu, että A-vaihe on
erityisen edullista suorittaa tällä tavalla esikäsittelylle massalle.

20 AD-vaiheen toisena portaana on D-porras, jonka prosessiolosuhteet ovat tyypilli-
sesti seuraavat:

- sakeus 8 - 20 %,
- lämpötila 80 - 100 °C (voi olla ylempikin),
- alku-pH 6 - 9,
- 25 - loppu-pH 3 - 5,
- aika 60 - 180 min,
- klooridioksidiansios 5 - 30 kg ClO₂/adt, ja
- metalliprofiilia säätäviä kemikaaleja, kuten Mg, Ca,
EDTA, DTPA y.m. voidaan käyttää.

30 Mikäli D-porras halutaan ajaa jonkin verran A-porrasta matalammassa lämpöti-
lassa, voidaan lämpöä ottaa talteen järjestämällä tornin 112 yläosaan tornin

sisälle lämmönvaihdevälikappaleita 120, kuten kuviossa 2 on kaavamaisesti esitetty. Talteenotettua lämpöä voidaan käyttää esimerkiksi massan lämmittämiseen myöhemmin suoritettavaa peroksidivaihetta varten.

- 5 On huomattava, että sekä edellä kuvatut että myöhemmin mainittavat A- ja D-portaat voidaan suorittaa päinvastaisessa järjestyksessä eli kaikki AD-vaiheet tai AD-osavaiheet voidaan toteuttaa järjestyksessä DA.

AD-vaihetta soveltavia sekvenssejä voivat olla mm. seuraavat:

- 10 O - AD - E - D, ja O - AD - E - D₂ - D sekä O-AD-P₂.

Happidelignifointivaiheen O voi jättää pois silloin, kun keitosta tulevan massan kappaluku on riittävän alhainen.

- 15 Keksinnön erään toisen edullisen suoritusmuodon mukaan klooridioksidin käytön voi myös yhdistää sekvenssiin, jossa käytetään peroksidia ja sitä edeltävää kelaatointikäsittelyä. Kuten tunnettua, kelaatointikäsittely (Q) on massan käsittely ns. kelaateilla (esim. EDTA, DTPA tai joku muu vastaava), jolloin tarkoitus on poistaa massasta raskasmetalleja, kuten esimerkiksi rautaa, kuparia ja mangaania niin, että ne eivät pääse hajottamaan peroksidia. Sopivat olosuhteet kelaatointikäsittelylle ovat pH 4 - 6, aika 10 - 60 minuuttia ja lämpötila 60 - 100 °C.

- Käytettäessä peroksidivaihetta P massa käsitellään edullisesti ensin torniyhdistelmällä DQ tai mahdollisesti ADQ raskasmetallien poistamiseksi, kuten kuviossa 3 on esitetty. Kuviossa 3 on esitetty kolme peräkkäistä tornia 112, 122 ja 132.
- 25 Ensimmäinen torneista on happokäsittelytorni 112, joka kuten jo edellä mainittiin, otetaan käyttöön vain niin haluttaessa. Tornin 112 yhteydessä on esitetty, kuinka massaa voidaan lämmitellä, tai vaihtoehtoisesti jäähdyttää, tornin molemmissa päissä lämmönvaihtimilla 120. Luonnollisesti lämmönvaihtimia ei tarvitse järjestää kuin tornin toiseen päähän, mikäli torniin tulevan massan tai tornista poistuvan massan lämpötila on seuraavaksi aiorulle käsittelylle sopiva. Toisen tornin 122 osalta kuvion 3 suoritusmuoto vastaa kuviota 2. Kuitenkin toisesta tornista 122 massa puretaan edullisesti avoimeen kelaatointitorniin 132, jonka
- 30

käsittelyn jäljiltä massasta pestään raskasmetallit pesurissa 126. Myös muihin torneihin 122 ja 132 voidaan järjestää lämmönsiirtopintoja 120, jolloin lämpötila eri torneissa voidaan ilman suoraa höyryn käyttöä valita halutuksi.

- 5 Kuvatulla torniratkaisulla toteutettavia sekvenssejä O-DQ-P₀ tai O-ADQ-P₀ käytämällä saadaan jo melko korkeita vaaleuksia. Suoritettujen laboratoriokokeiden perusteella mainituilla sekvensseillä saavutettavat vaaleudet ovat yli 85 ISO. Vaaleutta voidaan edelleen nostaa lisäämällä D, Z tai P₀ -vaiheita. Pitempiä, korkeampaan vaaleuteen pääseviä sekvenssejä ovat siten esim. O-D-E-DQ-P₀ tai
- 10 O-DQ-P₀-DQ-P₀. Dioksidivaiheeseen voi lisätä Mg, Ca ja muita metalleja tai kemikaaleja, joilla tasoitetaan metalliprofiilia. Tällä tavalla voidaan mahdollisesti DQ korvata pelkällä D:llä, johon on lisätty yksi tai useampi kemikaali kuten esimerkiksi Mg, Ca, EDTA, DTPA. Täten DQ voi tarkoittaa tehostettua D-vaihetta metallikäsittelyn suhteen. Edullista on myös yhdistää A käsittely D-vaiheisiin
- 15 näissä sekvensseissä niin, että D- vaihe korvautuu AD- vaiheella ja DQ-vaihe ADQ-vaiheella.

- Peroksidivaiheet P ovat, kuten edellä olevissa esimerkinomaisissa sekvensseissä on jo esitetty, edullisesti hapella vahvistettuja peroksidivaiheita P₀. Kuitenkin on
- 20 muistettava, että myös puhtaat peroksidivaiheet P voivat tulla kysymykseen. Peroxidiannos on yleensä 5 - 25 kg H₂O₂/adt ja happiannos 0 - 10 kg O₂/adt. Sekä pelkissä peroksidivaiheissa P että hapella vahvistetuissa peroksidivaiheissa P₀ on edullista käyttää kaksitornista tornien välisellä kaasunerotuksella varustettua ratkaisua A. AHLSTROM CORPORATION'in FI patenttihakemuksessa
- 25 934056 kuvatulla tavalla, jolloin siis kyseessä on ns. P/P vaihe, joka luonnollisesti kattaa vaihtoehdot P/P, P/P₀, P₀/P₀ ja P₀/P.

- Keksinnön erään kolmannen edullisen suoritusmuodon mukainen sekvenssi käyttää paitsi klooridioksidia D myös otsonia Z. Seuraavina kuvatut sekvenssit
- 30 voidaan ajaa periaatteessa samanlaisilla tornikonstruktioilla kuin edellä kuvatutkin sekvenssit. Toisin sanoen kytkemällä useampia torneja, joiden käsittelylämpötilat vaihtelevat, peräkkäin. Käsittelyn voi suorittaa esimerkiksi joko sekvenssi-

nä AQ-ZP₀ tai sekvenssinä AZQ-P₀. Kun tornien yhteyteen on rakennettu lämmönvaihtimet on käsittelylämpötila helposti säädettävissä. Ennalta tunnettu sekvenssi AZQ-P₀-ZP₀ on helppo muuntaa hieman käyttökelpoisemmaksi. Vielä eräs mielenkiintoinen sekvenssi on AQ-ZP-ZP. Tämän sekvenssin etuna on avoin

5 AQ-vaihe ennen Z, mikä vähentää kiintoaineen rikastumista happi-(O) ja Q-vaiheista ensimmäiseen Z-vaiheeseen. Tällainen rikastuminen nostaisi otsonikulu-
lutusta 1 - 2 kg/BDMT.

Rakentamalla sekvenssiksi AZQ-ZP₀-ZP₀ ja varustamalla tornit epäsuoralla lämmönsiirrolla, meillä olisi monta mahdollista ajotapaa. Otsoniannostuksen voi

10 esimerkiki jättää pois yhdestä tai useammasta otsonivaiheesta ja siten sekvenssi muuttuu toiseksi.

Vielä eräänä keksinnön mukaisen menetelmän edullisena suoritusmuotona kannattaa mainita nelivaiheinen otsonia käyttävä sekvenssi A-P₀-AZQ-P₀, joka voisi

15 olla myös AQ-P₀-AZQ-ZP₀. Toinen otsonivaihe Z vähentää peroksidin nopeaa alkukulutusta. Kokonaistulos on jonkin verran parempi kuin ensinmainitulla sekvenssillä. Edelleen sekvenssit AZQ-P₀-AZQ-P₀ ja AQ-AZQ-P₀-ZP₀ ovat myös mahdollisia. Toisin sanoen myös nelivaiheisissa sekvensseissä on tarvetta kaksois-

20 torneilla, joissa lämpötila muutetaan tornien välissä. Kaikissa yllämainituissa sekvensseissä ZP₀ voi yhtä hyvin olla AZP₀. Samoin P₀ voi olla Op, jolloin hapen syöttö on 5 - 15 kg/adt, mutta peroksidiansiannos yleensä alle 15 kg/adt.

Eräs mielenkiintoinen sekvenssi on O-AZDQ-P (Fig. 4). D- ja Q-portaan väliin

25 voidaan sijoittaa tarvittaessa A-vaihe. Toisin sanoen massa delignifioidaan (O), tai esivalkaistaan, ensin hapella kappalukuun 8 - 14 ja pestään pesurilla 108 tai vaihtoehtoisesti puristetaan, kahdessa tai kolmessa vaiheessa, jonka jälkeen seuraa ensimmäinen valkaisuvaihe AZDQ.

30 Ensimmäiseen valkaisuvaiheeseen kuuluu

- Happokäsittely (A) tornissa 112 massan hapottamiseksi sekä kappaluvun ja pH-luvun laskemiseksi ennen ot-

sonivaihetta. Käytettävä happo (rikkihappo, suolahappo tai jokin sopiva orgaaninen happo) sekoitetaan massan joukkoon edullisesti pumpussa 110. Sopiva pH luku on 3 - 4 ja lämpötila 80 - 110 astetta, edullisesti 90 - 110 astetta. Kappaluku laskee noin 1 - 6 yksikköä. Mikäli torniin 112 tuotavan massan lämpötila on joko liian korkea tai matala, voidaan torniin järjestää lämmönvaihdinpintoja 120 kuvan esittämällä tavalla.

Otsonikäsittely (Z) suoritetaan sekoittamalla joko yhdessä tai useammassa sekoittimessa 118' massan joukkoon 2 - 5 kg:n otsonia massatonnia kohti ja antamalla otsonin reagoida massan ligniinin kanssa reaktorissa 142. Kuvattu otsonikäsittely laskee kappalukua 1 - 5 yksikköä käsittelylämpötilan ollessa luokkaa 80 astetta, joskin lämpötila voi olla muutakin, koska otsonivaihe ei ole lämpötilariippuvainen. Kuviossa on vielä esitetty, kuinka otsonireaktorin 142 yläosaan voidaan järjestää lämmönsiirtopinta 140 massan lämmittämiseksi seuraavaa käsittelyporrasta varten.

Klooridioksidivalkaisu (D) suoritetaan tornissa 122 anostuksella 1 - 30 kg, edullisesti 10 - 20 kg lämpötilassa 80 - 120 astetta, edullisesti noin 90 astetta. Klooridioksidi sekoitetaan massan joukkoon edullisesti sekoittimessa 118. Kuviossa on vielä esitetty, kuinka torni 122 on varustettu lämmönsiirtopinnoilla 120 torniin tulevan massan lämmittämiseksi ennen varsinaista käsittelyä.

Q-käsittely raskasmetallien poistamiseksi suoritetaan tornissa 132'. Sopiva pH 3 - 7. Kemikaalina lisätään EDTA, DTPA, Mg ja/tai Ca Q-portaaseen, D-portaan loppuun, D- ja Q-portaita yhdistävään putkilinjaan tai erityiseen tarkoitusta varten järjestettyyn sekoittimeen 128.

12

Edullisesti kaikki tornit on varustettu jo edellä mainitulla kaasua poistavalla ja painetta korottavalla huippupurkaimella, jolloin massa voidaan kuljettaa pitkänkin torniyhdistelmän läpi ilman pumppua.

5

Vaiheiden välillä prosessin lämpötilaa säädetään jo edellä esitetyllä tavalla käsittelytorneihin järjestettyjen lämmönvaihtimien avulla. Lämmönvaihtimen sopiva asennuskohta tornissa on sen yläosa juuri ennen huippupurkainta. Tällä tavoin lämpötila massassa tasaantuu huippupurkaimen sekoittavan vaikutuksen ansiosta.

Tornien 112/A, 142/Z, 122/D ja 132/Q välillä pH:ta säädetään lisäämällä happoa (joko rikkihappoa tai jotakin sopivaa orgaanista happoa) tai alkaliala (edullisesti NaOH).

15

Ensimmäisen valkaisu vaiheen Q-portaan jälkeen massa pestään pesurilla 126 tai puristetaan 1 - 3 vaiheessa ennen toista valkaisu vaihetta, joka suoritetaan peroksidilla. Peroksidivaihe (P) suoritetaan edullisesti kaksiporaisena Po/Po vaiheena kaksitornisysteemissä, jossa ensimmäisen tornin 152 yläosassa on lämmitin 150 ja toisen tornin 162 yläosassa jäähdytin 160. Pesurilta 126 tuleva massa pumpataan pumpulla 148, jossa edullisesti myös peroksidi (annostus 5 - 40 kg/adt, edullisesti 8 - 20 kg/adt) ja happi (annostus 0 - 10 kg/adt, edullisesti 3 - 8 kg/adt) syötetään massan joukkoon, torniin 152 lämpötilassa 80 - 100 astetta, edullisesti 90 astetta. Tornin 152 yläosassa massan lämpötila nostetaan lämmönvaihtimella 150 seuraavan tornin 162 käsittelylämpötilaan, joka on luokkaa 100 - 110 astetta. Lämpötila massassa tasaantuu huippupurkaimessa 154 massaa tornista purettaessa. Huippupurkain 154 myös erottaa kaasua sekä reaktioissa syntyvää

25

pupurkaimella 164 poistetaan taas massasta kaasua niin, että Po/Po vaiheen pesurille menevässä massassa on hyvin vähän pesurin toimintaa haittaavaa kaasua. Po-tornien 152 ja 162 välillä pH:ta säädetään lisäämällä alkalia (edullisesti NaOH). Kuvatulsta peroksidiportaista ensimmäinen on edullisesti paineistettu paineen ollessa 2 - 10 bar, edullisesti 4 - 7 bar, toisen ollessa vain hieman yli atmosfäärissä paineessa, tarkemmin sanoen vain sen verran, että korotetussa lämpötilassa (noin 100 - 110 astetta) suspension neste ei pääsis kiehumaan.

Esimerkki laboratoriokokeesta

Laboratoriossa massa keitettiin ja happidelignifioitiin kappalukuun 8,5. Massan vaaleus keiton ja happidelignifioinnin jälkeen oli 60.8 % ISO. Näin esikäsitellylle massalle tehtiin seuraava käsittely:

1-vaihe Z: - annos 3,5 kg O₃/massatonni

- pH 3

- lämpötila 50 °C

- kappaluku käsittelyn jälkeen 4.7

- vaaleus käsittelyn jälkeen 66.0 % ISO

D: - annos 15 kg ClO₂/massatonni laskettuna aktiivikloorina

- pH 3

- lämpötila 75 °C

- käsittelyaika 180 minuuttia

- kappaluku käsittelyn jälkeen 2.1

- vaaleus käsittelyn jälkeen 72.4 % ISO

Q: - pH 5,5 annostelemalla tarpeen mukaan NaOH

- 3 kg DTPA/massatonni

- lämpötila 50 °C

- kappaluku käsittelyn jälkeen 2.3

- vaaleus käsittelyn jälkeen 72.0 % ISO

14

Kuvatun ZDQ- vaiheen jälkeen massa pestiin ja käsiteltiin toisessa vaiheessa.

- 2-vaihe P_o
- 15 kg H_2O_2 /massatonni
 - 5 kg $MgSO_4$ /massatonni
 - 1 kg DTPA/massatonni
 - lämpötila 95 °C
 - käsittelyaika 120 min
 - happi-ilmakehä 5 bar
 - kappaluku käsittelyn jälkeen 1.0
 - vaaleus käsittelyn jälkeen 87.0 % ISO

10

Täten sekvenssillä O-ZDQ-P saatiin vaaleus 87 % käyttämällä vain 15 kg ClO_2 . Muuttamalla otsoniannostusta tai klooridioksidiannostusta on helppoa ylittää vaaleus 89 % ISO. A-vaihe oli edellä suoritettussa kokeessa pelkkä lyhyt, noin 2 - 20 minuuttia, kestävä hapotus. Täten A-vaiheen ei välttämättä aina tarvitse olla pitkä, kuuma ja delignifioiva, vaan pelkkä hapotus. Tällaiseen käsittelyyn on esimerkiksi erityisen edullista pyrkiä silloin, kun on odotettavissa oleva hyöty A-vaiheesta on pieni.

15

20

Teollisesti voi olla mielekästä sijoittaa A-vaihe O:n ja ZDQ:n tai AZDQ:n välille. Siten sekvensseiksi tulevat O-A-ZDQ-P ja O-A-AZDQ-P tai O-A-ZADQ-P. Tällä tavalla saadaan puhtaampi vesifaasi Z-vaiheeseen, mikä vähentää otsoninkulutusta.

25

Kuvattu sekvenssi ja sen muunnemat ovat sekä investointi- että käyttökustannuksiltaan hyvin edullisia, koska klooridioksidin käyttö on vähäistä. Kustannukset ovat matalat, koska sekvenssissä on ainoastaan kaksi valkaisuvaihetta ja koska valkaisimossa tarvitaan ainoastaan kahta pesuria. Erillistä A-vaihetta käytettäessä valkaisimossa tarvitaan tietenkin kolme pesuria. Tämä voi olla perusteltua kemikaalitalousmielessä. Sekvenssin ympäristövaikutukset ovat pienet, koska Z-torni ja P_o/P_o vaihe minimoivat klooridioksidin kulutuksen. Klooridioksidikulutus on käytännössä niin pieni, että valkaisimo voidaan tehdä kokonaan suljetuksi

30

ilman, että keittokemikaalikiertoon rikastuu liian paljon klorideja. Kuitenkin kuvatulla sekvenssillä päästään korkeisiin vaaleusarvoihin yli 85, jopa yli 89.

Muita keksinnön mukaisia ja käyttökelpoisia sekvenssejä ovat mm.

- 5 ADZQ-P
AZQ-EOP-ZD-EOP-D,
AZQ-EOP-ZD-Po,
AZD-EOP-D-D,
AZQ-EOP-D-D,
10 AQ-EOP-ZD-D, ja
AQ-EOP-ZD-Po.

Kuvion 5 mukaisesti koostuu keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukais-
ta menetelmää soveltava valkaisuvaihe seuraavista laitteista: Pumppu 10, sekoi-
15 tin 12, reaktoritorni 20, poistolaite 14 sekä pesuri 16. Käytetty pumppu 10 on
edullisesti ns. MC-pumppu, jota käytetään keskisakean massan pumppaukseen
keskipakoperaatteella. Sekoitin 12 on edullisesti esimerkiksi FI- patentissa 82499
tai FI- patenttihakemuksissa 914922 tai 940371 kuvatun tyyppinen. Reaktoritorni
20 on varustettu syöttöpäädysään (kuviossa alapääty, joskin syöttö voi tapahtua
20 myös tornin yläpäädyssä) lämmönvaihtimella 22, joka on järjestetty tornin sisälle
ja jonka eräitä edullisia suoritusmuotoja on esitetty kuvioissa 3 - 13. Vastaa-
vanlainen lämmönvaihdin 42 (eräitä edullisia suoritusmuotoja esitetty kuvioissa)
on järjestetty myös tornin poistopäädyn (kuviossa yläpääty) läheisyyteen.

25 Lämmönvaihtimen 22 avulla massa lämmitetään epäsuorasti haluttuun lämpöti-
laan, jolloin lämmönsiirtoväliaineen pysyessä koko ajan erillään lämmitettävästä
massasta se ei pääse sekoittumaan massaan ollenkaan. Lämmönsiirtoväliaineen
paine ei vaikuta millään tavalla reaktorin prosessipaineeseen kuin ei myöskään
prosessipaine aseta mitään rajoituksia käytettävän lämmönsiirtoväliaineen pai-
30 neelle. Lämmönvaihtimen 42 avulla massasta otetaan talteen lämpöä esimerkiksi
johtamalla lämmönvaihtimeen 42 kylmää vettä, joka virratessaan lämmönvaihti-
men läpi kuumenee. Syöttämällä näin saatuun kuumaan veteen lisää lämpöä

saadaan niin haluttaessa lämmönvaihtimessa 22 massan lämmittämiseen käytettävää höyryä.

5 Kuviossa 6 esitetään keksinnän erään edullisen suoritusmuodon mukainen lämmönvaihdin 22. Se koostuu reaktoritornin 20 sisälle järjestetyistä samankeskisistä rengasmaisista lämmönsiirtoelementeistä 26, joihin lämmönsiirtoväliaine, edullisesti höyry, johdetaan yhteestä 24. Kukin lämmönsiirtoelementti koostuu edullisesti kahdesta samankeskisestä sylinterimäisestä vaipasta, jotka on päädyistään liitetty toisiinsa päätypinnoilla. Lämmönsiirtoelementit voivat olla materiaaliltaan
10 esimerkiksi muovia tai siten pinnoitettua metallilevyä tai -putkea, että käytettävät kemikaalit eivät pääse vaurioittamaan elementtejä. Näin muodostuneen suljetun rengasmaisen tilan kautta lämmönsiirtoväliaine virtaa syötöstä poistoon lämmit-täen samalla sekä vaippapinnat että sen ulkopintaa pitkin liukuvan massan. Lämmönsiirtoelementit 26 on kytketty toisiinsa edullisesti yläreunojensa läheisyydestä kanavilla 28, jota kautta lämmönsiirtoväliaine johdetaan kaikkiin ren-
15 gasmaisiin elementteihin 26. Samalla kanavat 28 toimivat myös lämmönsiirtoelementtien 26 kannattimina. Edullisesti tornin vastakkaisella puolella lämmönsiirtoelementtien 26 alareunat on kytketty toisiinsa kanavilla 32, jota kautta lauhtunut höyry ja lauhdevesi johdetaan pois elementeistä ja pois tornista yhteen
20 34 kautta. Niillä osin lämmönsiirtoelementtejä 26, joita ei ole tuettu kanavilla 28 tai 32 tornin seinään, käytetään tukitankoja 30 niin, että elementit tulevat riittä-vän luotettavasti tuetuiksi paikoilleen. Kuviossa 3 on myös esitetty katkoviivoilla, kuinka tornin 20 seinämän sisäpinta on edullisesti varustettu omalla lämmönsiirtoelementillään 26, jolloin tornin seinämän pintaa pitkin liukuva massa tulee
25 myös lämmitetyksi.

Kuviossa 7 on esitetty, kuinka sekä syötettävän lämmönsiirtoväliaineen yhde 24' että poistettavan lämmönsiirtoväliaineen yhde 34' voidaan järjestää samalle puolelle tornia 20 ilman vaaraa siitä, että lämmönsiirtoväliaine pääsisi virtaamaan suoraan syötöstä poistoon. Kuvion mukaisessa ratkaisussa kuhunkin läm-
30 mönsiirtoelementtiin 26' on järjestetty väliseinä 36 syöttö- ja poistokanavien 28' ja 32' välille. Väliseinällä varmistetaan se, että väliaine joutuu kiertämään koko

elementin päästäkseen pois laitteesta. Kuviossa on myös esitetty, kuinka elementit 26' on säteittäisesti tuettu tangoilla 30 tornin 20 seinämään.

5 Kuviossa 8 esitetään keksinnön toisen ja kolmannen edullisen suoritusmuodon mukaiset ratkaisut, joista ensimmäisessä lämmönsiirtoelementit 38 on järjestetty riippumaan niihin lämmönsiirtoväliainetta syöttävistä kanavista 28'' tai vastavasti niitä tukevista tangoista 30'. Kuviossa on myös, toisena suoritusmuotona, näytetty, kuinka elementtien 38 pinnan ei tarvitse suinkaan olla sileä, vaan se voi yhtä hyvin olla kuvion mukaisella tavalla poimutettu. Tarkoituksena on
10 parantaa massan lämpenemistä elementtien 38 välisissä rengasmaisissa virtauskanavissa aiheuttamalla massaan turbulenssia, joka sekoittaa elementtien 38 pintaa pitkin liikkuvat massapartikkelit kauempana kanavissa liikkuvien partikkelien kanssa.

15 Kuviossa 9 esitetään vielä eräs keksinnön mukaisen laitteiston edullinen suoritusmuoto, jolle on ominaista, että lämmönvaihdin 22' on järjestetty tornin 20' kartiomaiseen pohjaosaan, jolloin lämmönsiirtoelementit 26' koostuvat kartiopinnoista. Näin on pystytty varmistamaan, että missään vaiheessa ylöspäin tapahtuvaa virtausta massan virtauspoikkipinta-ala ei pääse pienenemään, vaan
20 se kasvaa tasaisesti. Toki on myös mahdollista pitää massan virtauspoikkipinta-ala vakiona muuttamalla elementtien 26' sisäistä poikkipinta-alaa vastaamaan tornin virtauspoikkipinta-alan muutosta.

25 Mitä tulee lämmönvaihtimeen 42 ja sen rakenteeseen, voidaan todeta, että sen rakenne on olennaisesti sama kuin lämmönvaihtimen 22. Toisin sanoen kuviossa 10 on esitetty lämmönvaihdin 42, joka koostuu reaktoritornin 20 seinämän läpi johdetusta yhteestä 44, jota kautta tuodaan kylmää lämmönsiirtoväliainetta, edullisesti vettä lämmönvaihtimeen. Kanavia 48 pitkin lämmönsiirtoväliaine johdetaan lämmönsiirtoelementteihin 46, jotka voivat olla esimerkiksi kuvion
30 mukaisesti sylinterimäisiä ja sileäpintaisia. Elementit 46 on varustettu myös kanavilla 52, jota kautta lämpöä massasta talteenottanut lämmönsiirtoväliaine johdetaan pois reaktoritornista 20 ja poistetaan edelleen yhteen 54 välityksellä.

Kuvion ratkaisussa on näytetty, kuinka lämmönsiirtovälialneen syöttöyhde 44 on elementtien 46 alareunan tasalla ja poistoyhde yläreunan tasalla. Näin voidaan käyttää hyväksi väliaineen luontaista taipumusta virrata ylöspäin lämmitessään.

- 5 Kuviossa 11 esitetään toinen ratkaisu lämmönvaihtimelle 42, joka rakenne on myös sovellettavissa aivan vastaavalla tavalla lämmönvaihtimeen 22. Tässä suoritusmuodossa lämmönsiirtoelementit 46, joista uloin on sijoitettu reaktoritor-
- 10 nin 20 seinämän yhteyteen on varustettu massaa vasten olevalta ulkopinnaltaan joko kehän suuntaisilla rengasmaisilla rivoilla 56 tai spiraalimaisilla rivoilla 56'. Ripojen 56 ja 56' tarkoitus aiheuttaa virtaavaan massaan jonkin verran turbu-
- lenssia niin, että elementtien 46 pinnalla lämmennyt massa sekoittuisi kauempana elementtien 46 pinnasta virtaavaan massaan, jolloin massa lämpenisi tasai-
- 15 semmin. Kuten kuvioista nähdään rivat 56 on sijoitettu edullisesti kaikkiin lämmönsiirtopintoihin eli molemmin puolin kutakin elementtiä 46. Edelleen on edullista, että elementtien vastakkain asettuvilla pinnolla olevat rivat sijoitetaan
- lomittain niin, että virtauspoikkipinta-ala elementtien välillä pysyy käytännöllisesti katsoen vakiona. Kuviossa esitetty riva 56' on spiraalimainen, jolloin se
- lomittuu samalla tavalla kuin kehän suuntaiset rivat 56. Paitsi kuvattuja suorakul-
- 20 mion muotoisia ripoja voidaan käyttää myös kolmiomaisia tai kaarevapintaisia ripoja. Lämmönsiirron tehostamiseksi on mahdollista myös käyttää olennaisesti aksiaalisia lämmönsiirtopintoihin kiinnitettyjä eviä, jotka ulkonevat mainituista pinnoista radiaalisesti.

- 25 Koska massan lämmönsiirtokyky on tunnetusti heikko, kuten jo edellä viitattiin, on turbulenssia mahdollista kehittää järjestämällä lämmönsiirtoelementtien pinta turbulenssia aiheuttavaksi vaikkapa käyttämällä uritetuksi koneistettua metallilevyä elementtien materiaalina.

- 30 Edellä olevat esimerkit kuvaavat vain muutamia keksinnön edullisia suoritusmuotoja, jotka eivät välttämättä ole suoraan sovellettavissa käytännön laitteistoon. On nimittäin todettu, että massan lämmönjohtavuus ei ole kovinkaan hyvä, josta syystä edellä on jo esitetty tapoja johtaa lämpöä lämmitetyn massan

muodossa turbulenssin avulla hieinan kauemmas lämmönsiirtopinnoista. Kuitenkaan tällaisellakaan turbulenssilla tai vastaavalla ei saada lämpöä johdettu kovinkaan kauksi lämmönsiirtopinnoista, vaan käytännön ulottuvuudeksi jää turbulenssin voimakkuudesta, massan liikenopeudesta ja sakeudesta riippuen luokkaa

5 50 - 200 mm. Tästä seuraa, että lämmönsiirtopinnat eli elementit 26, 26' ja 46 tulisi järjestää keskimäärin noin 200 - 250 mm:n etäisyydelle toisistaan. Tämä ei kuitenkaan käytännössä useinkaan onnistu, koska lämmönsiirtopintojen kehittämä virtausvastus olisi liian suuri. On siis käytettävä muita keinoja.

10 Kuviossa 12 on esitetty, kuinka edellä mainittu ongelma voidaan ratkaista käytännössä. Kuviossa on esitetty ratkaisu, jossa reaktoritorniin 20 on järjestetty kaksi lämmönvaihdinta 221 tai 421 ja 222 tai 422 virtaussuunnassa peräkkäin. Kuten viitenumeroista nähdään sama ratkaisu on sovellettavissa sekä lämpöä tuoville lämmönvaihtimille 22 että lämpöä talteenottaville lämmönvaihtimille

15 42. Lämmönvaihtimet on järjestetty esimerkiksi niin, että alemman lämmönvaihtimen lämmönsiirtoelementtien 261, 461 halkaisijat muodostavat sarjan 650 mm, 1150 mm, 1650 mm, 2150 mm jne. Ylemmän lämmönvaihtimen halkaisijasarja on vastaavasti 400 mm, 900 mm, 1400 mm, 1900 mm, 2400 mm jne. Toisin sanoen alemmalta lämmönvaihtimelta 261, 461 purkautuu ylöspäin

20 keskustaa lukuunottamatta paksuudeltaan 500 mm olevia massarenkaita, jotka jaetaan kahtia ylemmillä lämmönsiirtoelementeillä 262, 462 niin, että uuden jakopinnan etäisyys lämmitetystä massakerroksesta, tai paremminkin sen alempia elementtejä 261, 461 vasten olleesta pinnasta on noin 250 mm. Toisin sanoen massa jaetaan siivuihin, jotka lämmitetään kutakin vuorollaan.

25 Kuviossa 13 on esitetty toinen esimerkki, jossa reaktoritornin 20 sisälle on järjestetty kolme lämmönvaihdinyksikköä 221' ,222' ja 223 tai 421' , 422' ja 423 peräkkäin. Tässä suoritusmuodossa on ajateltu kukin alimmalta lämmönvaihtimelta tuleva massarengas jaettavaksi keskimmäisen lämmönvaihtimen lämmönsiirtoelementeillä kahteen eri paksuiseen kerrokseen, joiden paksuudet ovat suhteessa 1/2. Toisin sanoen lämmönsiirtoelementtien halkaisijasarjat voisivat

30 olla vaikkapa seuraavat. Alin lämmönvaihdin: 450 mm, 1350 mm, 2250 mm

jne. Keskimäinen lämmönvaihdin: 150 mm, 1050 mm, 1950 mm jne. ja vastaavasti ylin lämmönvaihdin: 750 mm, 1650 mm, 2550 mm jne. Yllä kuvatulla rakenteella päästään noin 150 mm:n paksuisiin molemmin puolin lämmitettyihin massarenkaisiin, jolloin massan tasainen lämpeneminen on useimmissa tapauksissa varmistettu.

Kaikissa edellä kuvatuissa ratkaisuissa on lämmönvaihtimet esitetty suoraan reaktoritornin seinämään kiinnitetyiksi liikkumattomiksi paketeiksi. On kuitenkin täysin mahdollista ja massan kanavoitumisen ja virtausvastuksen haittavaikutusten eliminoimiseksi jopa suotavaa järjestää molemmat lämmönvaihtimet liikuteltaviksi esimerkiksi kuvion 14 tavalla. Toisin sanoen lämmönvaihtimet 42' on järjestetty reaktoritornin 20 seinämille sijoitettujen johteiden 60 varaan niin, että niitä voidaan siirtää tornin 20 pystysuunnassa hydraulisylintereillä 62, sähkömoottoreilla tai muilla vastaavilla laitteilla. Mainittujen johteiden 60 kautta voidaan järjestää myös lämmönsiirtoväliaineen kuljetus lämmönvaihtimeen ja sieltä pois esimerkiksi taipuisan putken 44' välityksellä. Siinä tapauksessa, että reaktoritorni on alta täytettävä ja päältä purettava, kohoaa lämmönvaihdin 42' massan mukana ylöspäin lämmittäen näin massaa, joka lämmönsiirtopintojen suhteen ei ole liikkeessä. Sylinterien työntäessä lämmönsiirtoelementtejä alaspäin syntyy lämmönsiirtopintojen ja massan välille pintakitkaa, joka voi sylinterien iskunopeudesta riippuen olla suurikin aiheuttaen riittävästi turbulenssia lämmitetyn massakerroksen sekoittamiseksi vähemmän lämmentyneeseen kerrokseen.

Kuviossa 15 on esitetty vielä toinen tapa tehdä lämmönvaihdin 42'' liikkuvaksi, tässä tapauksessa kierrettäväksi reaktoritornin 20 pituusakselin ympäri. Tornin 20 seinämä on kuten kuviossa 14 varustettu johteella, mutta tässä suoritusmuodossa horisontaaliseen tasoon sijoittuvalla johteella 60', jonka varassa liukuvaan kiskoon lämmönvaihdin 42'' on kiinnitetty. Lämmönvaihdinta voidaan kiertää joko hydraulisylinterillä 62', sähkömoottorilla tai vastaavalla laitteella. Käytännössä on todettu, että kanavoitumista voidaan estää tehokkaasti jo suhteellisen pienellä lämmönvaihtimen kierrolla. Esimerkiksi 45 asteen kierto saa estettyä massan kanavoitumisen riittävän tehokkaasti. Siten lämmönvaihtimeen voidaan järjestää

vaikkapa aikakytkimen ohjaama kiertolaite, joka aiheuttaa jaksottaisen edestakaisen kiertoliikkeen lämmönvaihtimelle.

5 Kuviossa 16 on vielä esitetty erilaisia vaihtoehtoja lämmönvaihtimen seinämäratkaisuksi edellä esitettyjen pääasiassa rengasmaisen tilan muodostavien kahden sisäkkäisen olennaisesti sylinterimäisen pinnan lisäksi.

10 Kuviossa 16a on esitetty ns. eväputkiseinä, joka voidaan sijoittaa pystytasoon käytännöllisesti katsoen mihin asentoon hyvänsä. Toisin sanoen on mahdollista järjestää lämmönsiirtoväliaineelle tarkoitetut putket joko pystysuoraan, spiraalimaisesti kiertyviksi tai vaakasuoraan. Asetettiinpa putket mihin suuntaan hyvänsä on putkien toiseen päähän järjestettävä lämmönsiirtoväliaineen syöttökanava ja vastakkaiseen päähän poistokanava eli kokoojaputki.

15 Kuviossa 16b on esitetty eväputkiseinä, joka on ajateltu asennettavaksi putket olennaisesti pystysuoraan. Putkiin on liitetty paitsi putket toisiinsa yhdistävä ns. evä myös rivat kummallekin puolelle putkea, jolloin lämmönsiirtopinta kasvaa olennaisesti kuvioon 16a verrattuna.

20 Kuviossa 16c on esitetty ratkaisu, jossa eväputkiseinän putket on järjestetty vaakasuorille tasoille tai vinoon asentoon. Toisin sanoen tällöin putkiseinän päälle kiinnitettävät rivat ovat erisuuntaisia putkiin verrattuna. Luonnollisesti sekä kuvion 16b että kuvion 16c eväputkiseinämissä rivat voivat olla vain toisella puolella seinämää eikä molemmin puolin, kuten mainituissa kuvioissa on
25 esitetty.

30 Kuviossa 16d on esitetty läheisesti aiemmin kuvattuja kaksoissylinteriseinämiä muistuttava rakenne. Kuitenkin kuvion 16d rakenteessa sylinterien välinen rengasmaisen tila on jaettu väliseinillä joukkoon aksiaalisia, tai mahdollisesti spiraalimaisia, kanavia, joita kautta lämmönsiirtoväliaine virtaa syötöstä poistoon.

Esimerkki 1

- Massa tulee lämpötilassa 94 astetta MC-pumppuun ja sekoittimeen. Sekoittimes-
sa massan joukkoon sekoitetaan kemikaaleja, kuten esimerkiksi vetyperoksidia,
EDTA:ta, magnesiumsulfaattia, natriumhydroksidia yms. Massa virtaa reaktoriin,
jossa lämpötila kohotetaan 130 asteeseen höyryllä. Käytettäessä keksinnön mu-
5 kaista menetelmää ja laitetta voidaan käyttää matalapaineista höyryä. Lauhde
otetaan talteen. Kaksi tuntia 130 asteessa kestäneen valkaisuvaiheen jälkeen
massa jäähdytetään 99 asteeseen käyttäen jäähdytysvettä, jolloin saadaan kuu-
maa vettä lämpötilassa 125 astetta.
- 10 Pumpun 10 ja valkaisu tornin 20 välille voidaan järjestää höyrynsyöttö käynnis-
tystä tai varmistusta varten myös siinä tapauksessa, että normaalitilanteessa
käytetäänkin epäsuoraa lämmitystä.

Esimerkki 2

- 15 Massa syötetään esireaktoriin, jossa massaa valkaistaan esimerkiksi hapella ja/tai
peroksidilla. Alkuvaiheessa, jolloin kemikaaleja on paljon, reaktio etenee no-
peasti. Esireaktorin yläosassa on lämmönsiirtopintoja, joilla massan lämpötilaa
nostetaan 5 - 40 °C, edullisesti 10 - 30 °C. Purettaessa massa tornista, edullisesti
20 kaasua erottavan purkulaitteen avulla, massa sekoittuu ja lämpötila massassa
tasaantuu. Reaktio jatkuu toisessa tornissa ja ennen purkua massaa jäähdytetään
tarvittaessa epäsuoralla lämmönvaihtimella. Erityisen edullista on jäähdyttää
massa alle 100 °C, jolloin ei tarvita erillistä puskusäiliötä.
- 25 Keksinnön soveltaminen tällä tavalla kaksiasiareaktoriin on erityisen edullista,
kun tornien
- lämpötila on 95 - 130 °C, edullisesti 100 - 120 °C,
 - paine on 5 - 20 bar, edullisesti niin, että paine toisen reaktorin
huipussa on 0 - 5 bar,
 - 30 - peroksidia on jäljellä 0 - 10 kg/adt, edullisesti alle 5 kg/adt, ja
 - happea on jäljellä 0 - 10 kg/adt, edullisesti 1 - 5 kg/adt. Tarvittaes-
sa tämän verran happea voidaan lisätä myös tornien välillä.

23

Toisen tornin yläosassa on lämmönvaihdin ja edullisesti kaasua erottava purkain, jolloin massa voidaan viedä eteenpäin ilman erillistä puskulaitetta. Toinen torni mitoitetaan reaktioajalle 30 - 120 min, edullisesti 45 - 90 minuuttia. Jos massa valkaistaan ilman peroksidia, happiannokset ovat edellä kuvattua suurempia, yleensä luokkaa 5 - 25 kg/adt.

Kuten edellä esitetystä voidaan nähdä, on kehitetty joukko uusia valkaisusekvenssejä, jotka ovat sekä käyttö- että investointikustannuksiltaan edullisia. Tähän on päästy sillä, että yhteen ja samaan vaiheeseen on yhdistetty useampia portaita, joilla kullakin on oma tarkaan harkittu tehtävänsä. Kunkin eri kemikaalilla suoritettavan käsittelyportaan prosessilämpötila on valittu käytettävälle kemikaalille optimaaliseksi kemikaalin kulutuksen minimoimiseksi. Tällä tavoin esimerkiksi klooridioksidin kulutus on saatu hyvin matalaksi, mutta sen käyttö kuitenkin hyvin tehokkaaksi.

24

L 2

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä massan käsittelemiseksi delignifioimalla ja valkaisemalla se alkuainekloorivapailla valkaisukemikaaleilla, tunnettu siitä, että valkaisusekvenssiin kuuluu ainakin yksi peroksidivaihe (P) ja sitä edeltävä ja siitä pesulla tai puristuksella erotettu klooridioksidia käyttävä vaihe yhdistettynä ainakin yhden seuraavista käsittelyistä kanssa: kelatointi, metalliprofiilin säätö, otsonikäsittely, happokäsittely.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittuun vaiheeseen kuuluu ainakin yksi seuraavista käsittelyistä: klooridioksidi- ja kelatointikäsittely (DQ), happo- ja klooridioksidikäsittely (AD), otsoni-, klooridioksidi- ja kelatointikäsittely (ZDQ), happo-, otsoni-, klooridioksidi- ja kelatointikäsittely (AZDQ) sekä klooridioksidikäsittely (D) metalliprofiilin säädöllä, joilla massaa delignifioidaan ja raskasmetalleja polstetaan massasta.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vaiheeseen DQ on lisätty happokäsittelyporras (A).
4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vaiheeseen AD on lisätty kelatointiporras (Q) ja/tai D-vaiheeseen on lisätty metalliprofiilia säätäviä kemikaaleja.
5. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vaiheeseen ADQ on lisätty otsonikäsittelyporras (Z).
6. Jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valkaisusekvenssiin kuuluu ainakin seuraava osasekvenssi Y-P, jossa Y on yksi seuraavista AD, DA, DAQ, DQ, ZD, AZD, ADQ, ZDQ, ZDAQ ja AZDQ, ja P yksi seuraavista P, P_o, EOP, P/P, P/P_o, P_o/P_o ja P_o/P.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että osasekvenssiä Y-P edeltää happidelignifiointivaihe, joka on erotettu Y-vaiheesta pesulla tai puristuksella.
- 5 8. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että klooridioksidin käyttö minimoidaan käyttämällä yhdistettyjä vaiheita Y, joiden eri tornien lämpötilat ovat ainakin osittain erilaiset.
- 10 9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittu vaihe koostuu ainakin otsonin ja klooridioksidin yhdistelmästä.
- 10 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sekvenssiin kuuluu osasekvenssi EOP-ZD.
- 15 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittua osasekvenssiä seuraa peroksidia hyväksi käyttävä vaihe EOP, P, P_o tai O_p.
- 20 12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittu vaihe koostuu ainakin yhdistelmästä (AZQ).
14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valkaisusekvenssinä on AZQ-EOP-ZD-EOP-D,
AZQ-EOP-ZD-EOP-P_o,
25 AZQ-EOP-ZD-P_o,
AZD-EOP-D-D,
AD-EOP-D-D,
AD-EOP-ZD-D,
AQ-EOP-ZD-P_o,
30 AZDQ-P,
ZD-EOP-ZD-D,
ZD-EOP-DQ-P_o,

26

O-AD-EOP-D,

O-AD-EOP-D_E-D,O-DQ-P_O,O-ADQ-P_O,O-D-E-DQ-P_O.O-DQ-P_O-DQ-P_O,ADQ-ZP_O,ZDQ-P_O,AZDQ-P_O,AZDQ-P_O-ZP_O,ZDQ-P_O-ZP_O,

ADQ-ZP-ZP,

ZDQ-ZP_O-ZP_O, taiAZDQ-ZP_O-ZP_O.

L 3

1

(57) TIIVISTELMÄ

Esillä olevan keksinnön kohteena on alkuainekloorivapaa valkaisu-sekvenssi, joka sopii käyttökohteisiin, joissa kuitenkin halutaan käyttää klooridioksidia. Klooridioksidin käyttöä sekvenssissä on kuitenkin minimoitu järjestämällä dioksidivalkaisun prosessiolosuhteet optimaalisiksi klooridioksidille, jolloin jätevesien AOX-luku voidaan pitää hyvin pienenä.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle massan käsittelemiseksi delignifioimalla ja valkaisemalla se alkuainekloorivapailla valkaisukemikaaleilla on ominaista, että valkaisu-sekvenssiin kuuluu ainakin yksi peroksidivaihe (P) ja sitä edeltävä ja siitä pesulla tai puristuksella erotettu klooridioksidiä käsittävä vaihe yhdistettynä ainakin yhden seuraavista käsittelyistä kanssa: kelatointi, metalliprofiilin säätö, otsonikäsittely, happokäsittely. Keksinnön mukaiselle laitteistolle massan käsittelemiseksi on ominaista, että se koostuu ainakin kahdesta peräkkäisestä toisiinsa virtaustiellä kytketystä käsittelytornista, joista ainakin yksi on varustettu tornin yläosaan sijoitetuilla lämmönsiirtopinnoilla ja huippupurkaimella, jolla lämmönsiirtopintojen ohl virranneen massan lämpötila tasataan.

(Fig. 2)

L 4

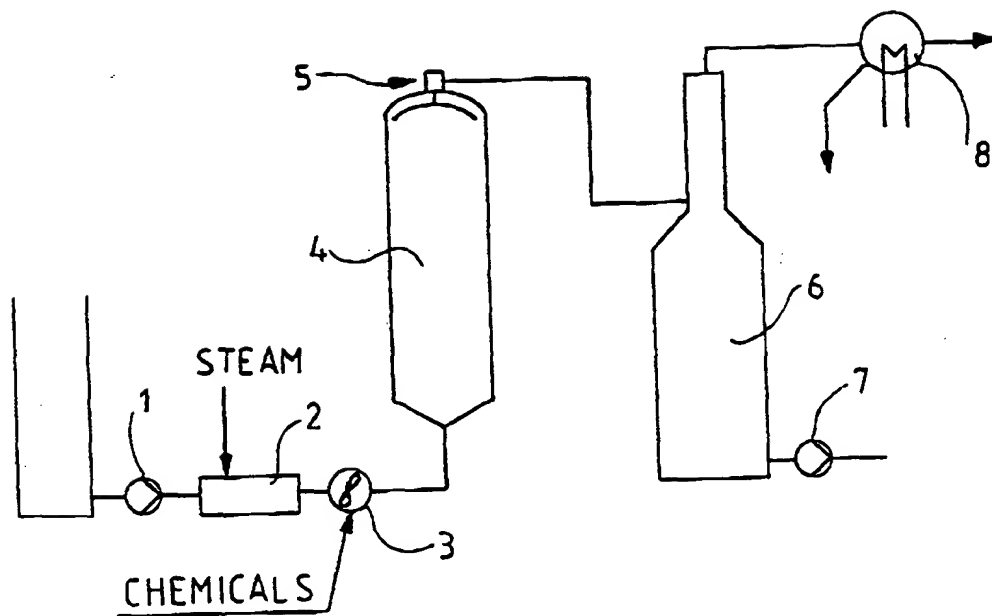


FIG. 1 Prior art

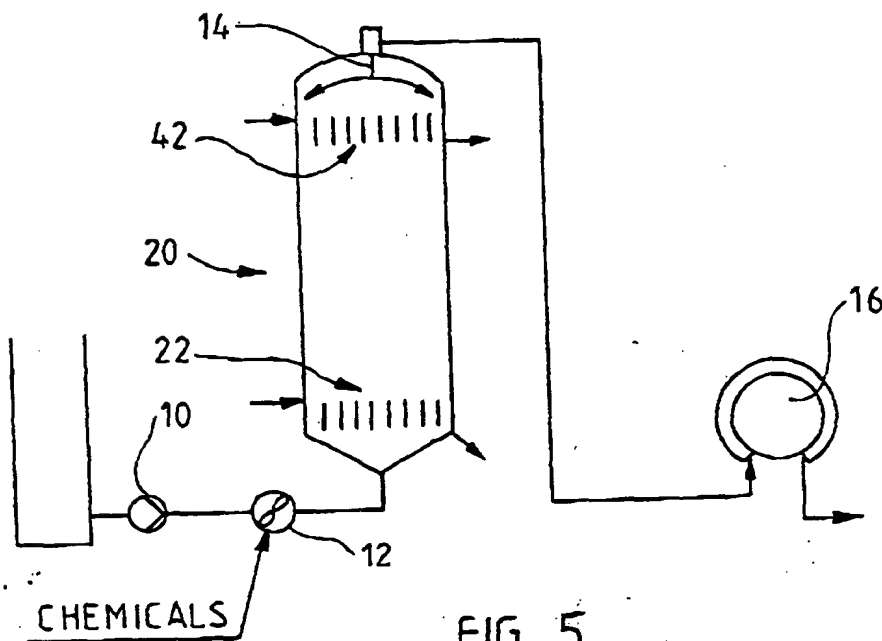


FIG. 5

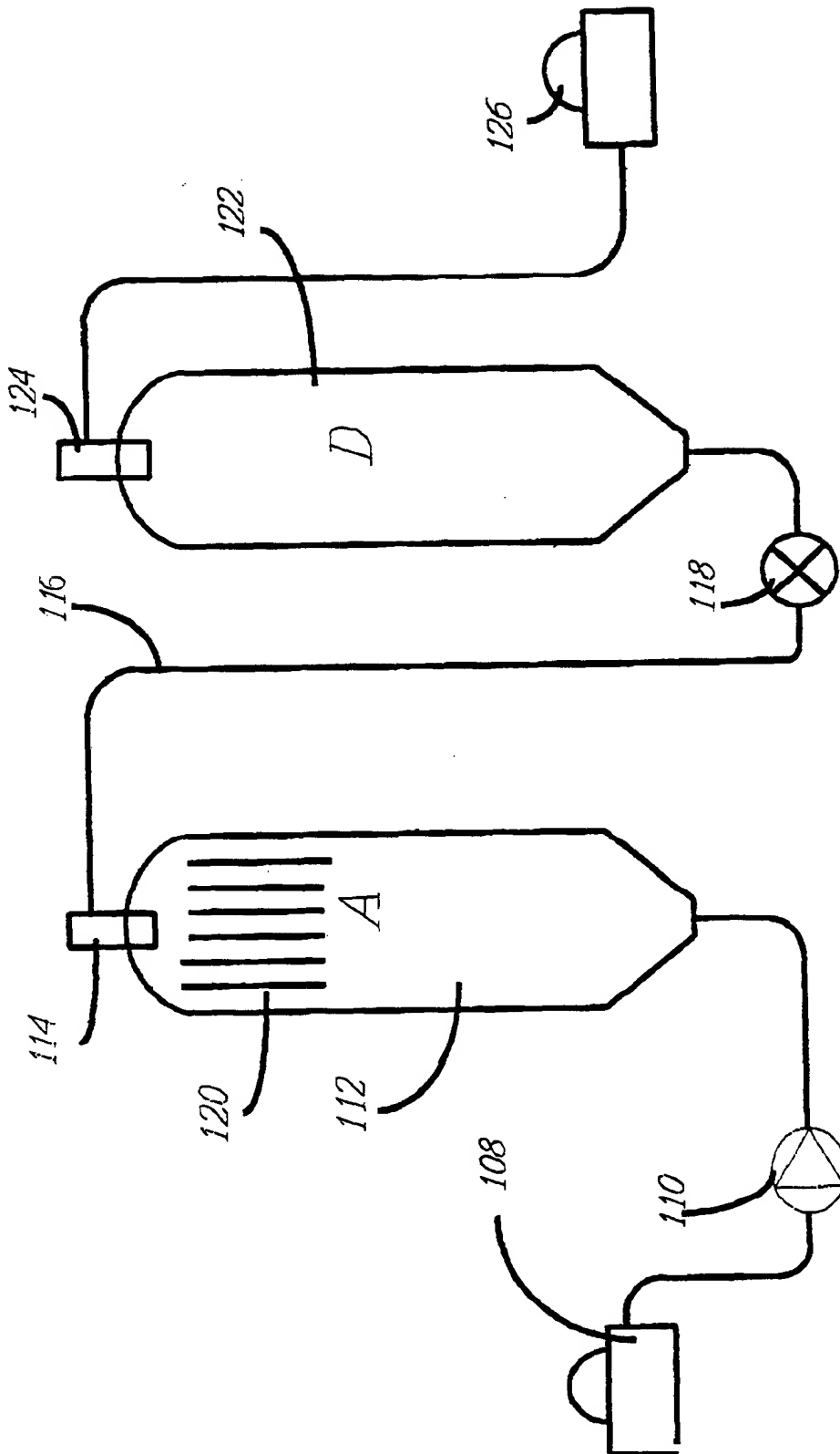


Fig. 2

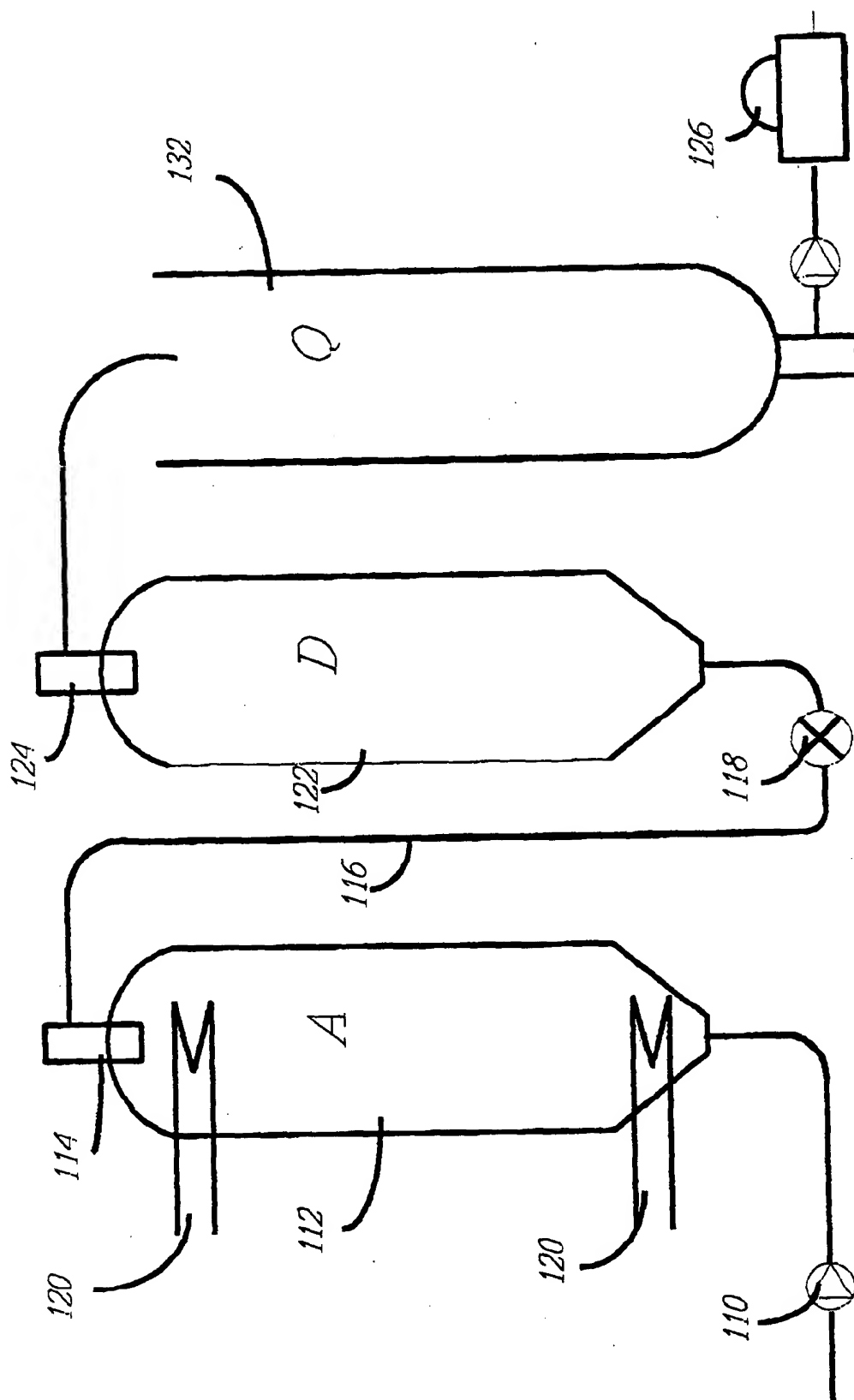


Fig. 3

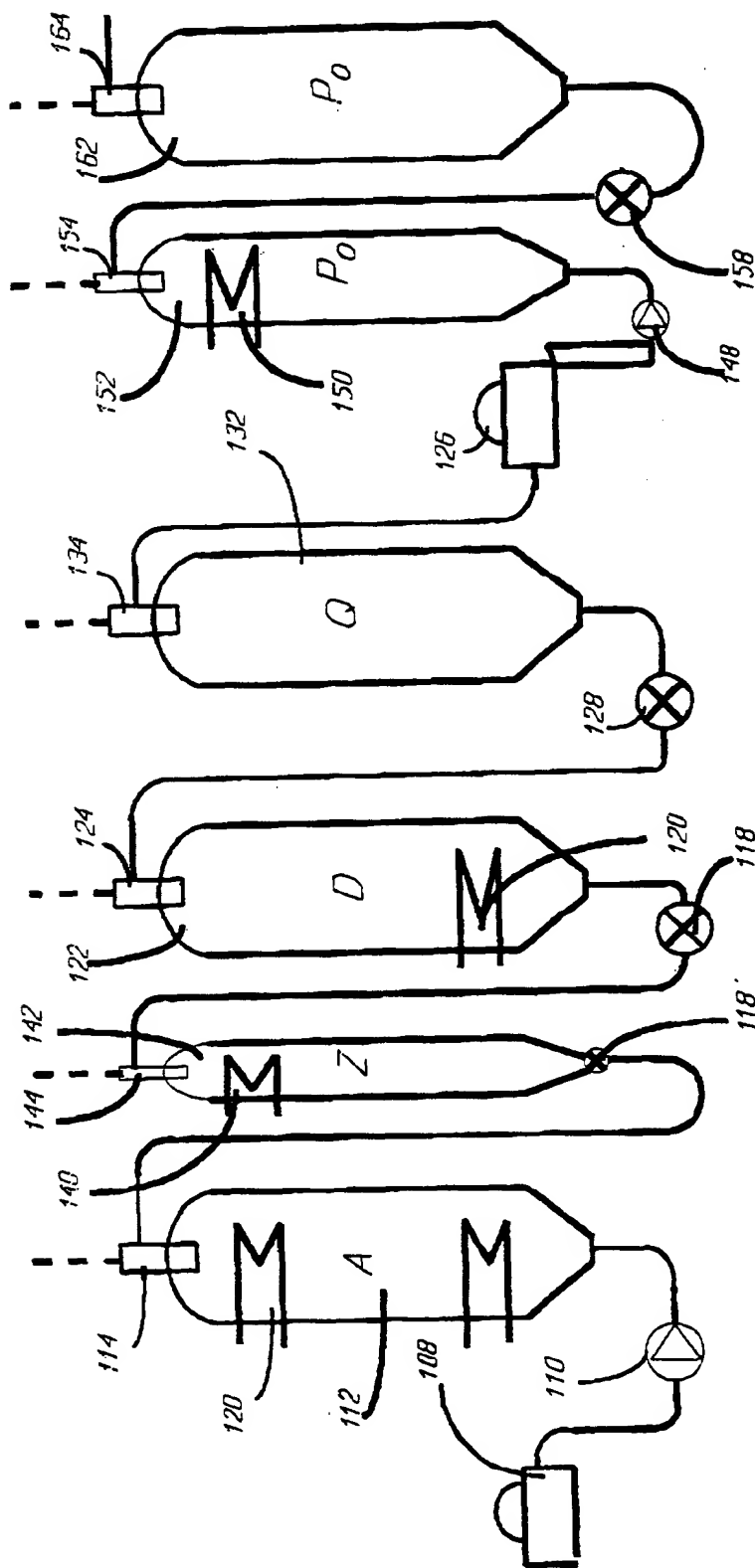


Fig. 4

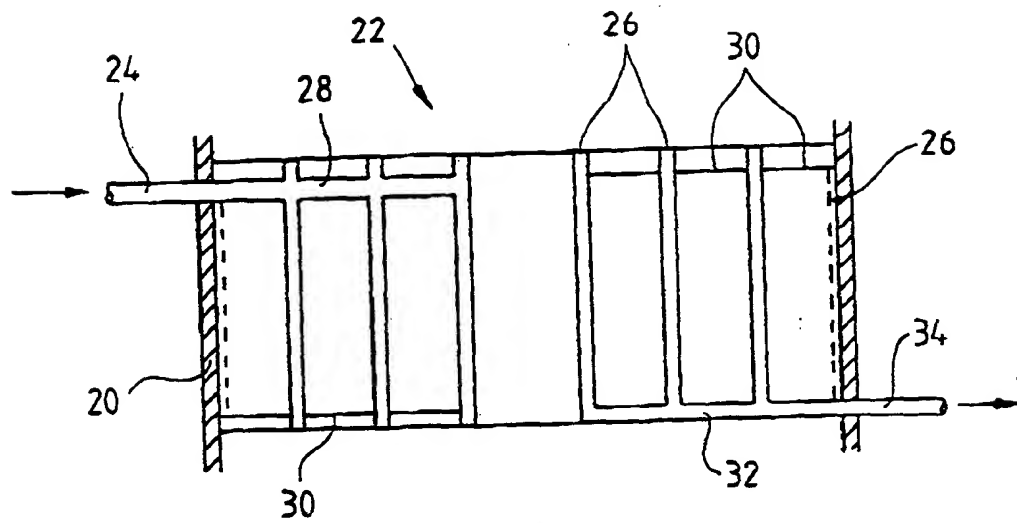


FIG. 6

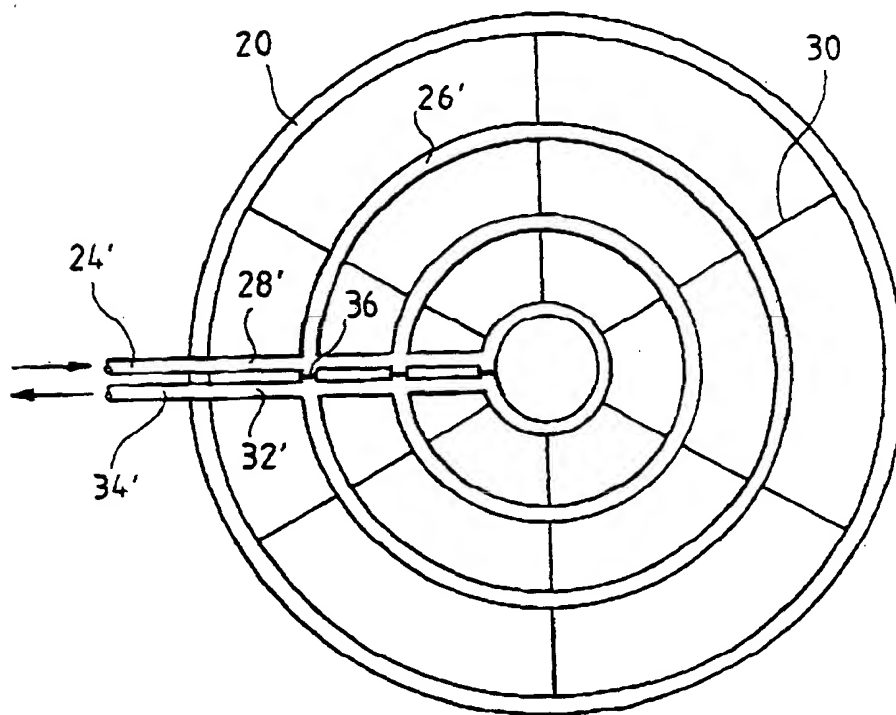


FIG. 7

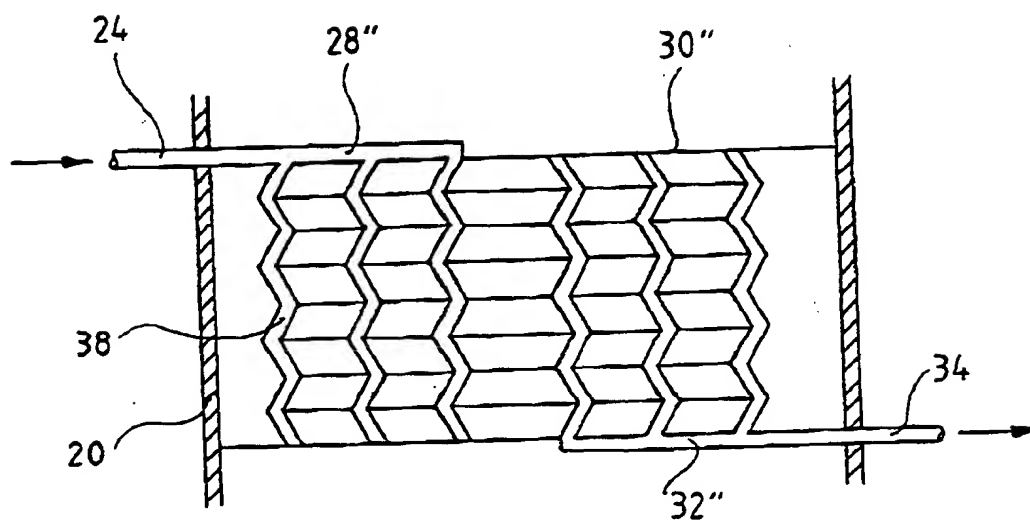


FIG. 8

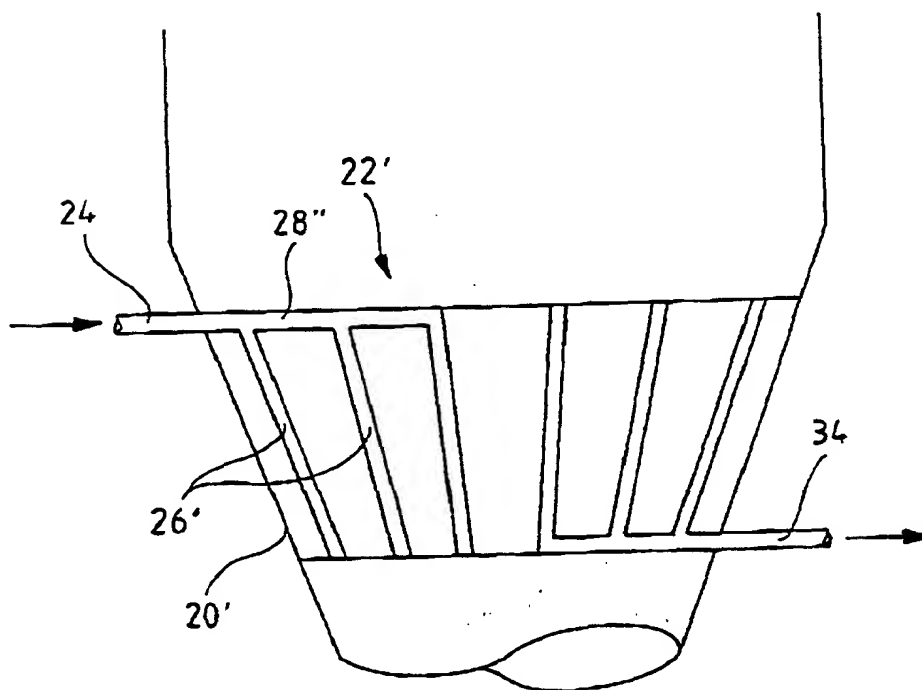


FIG. 9

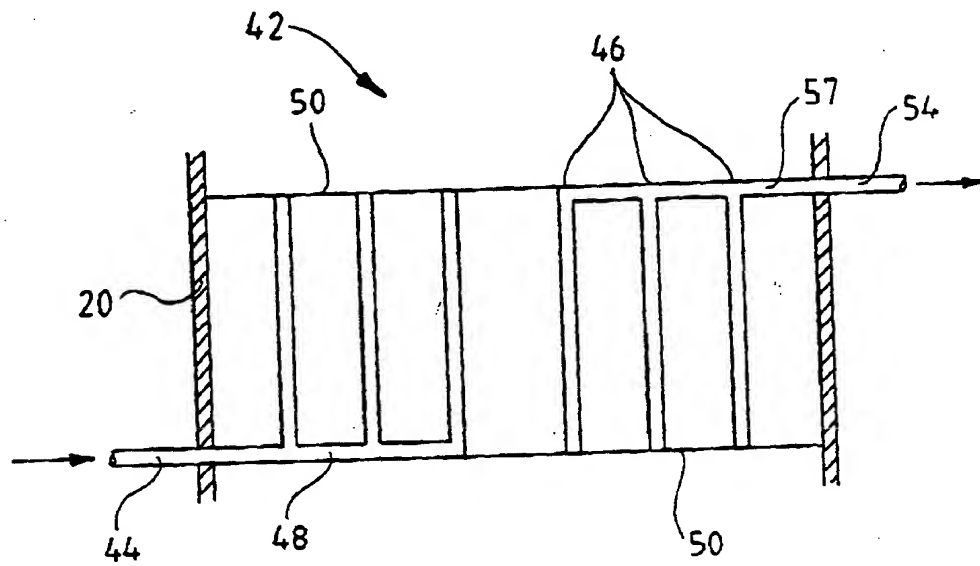


FIG. 10

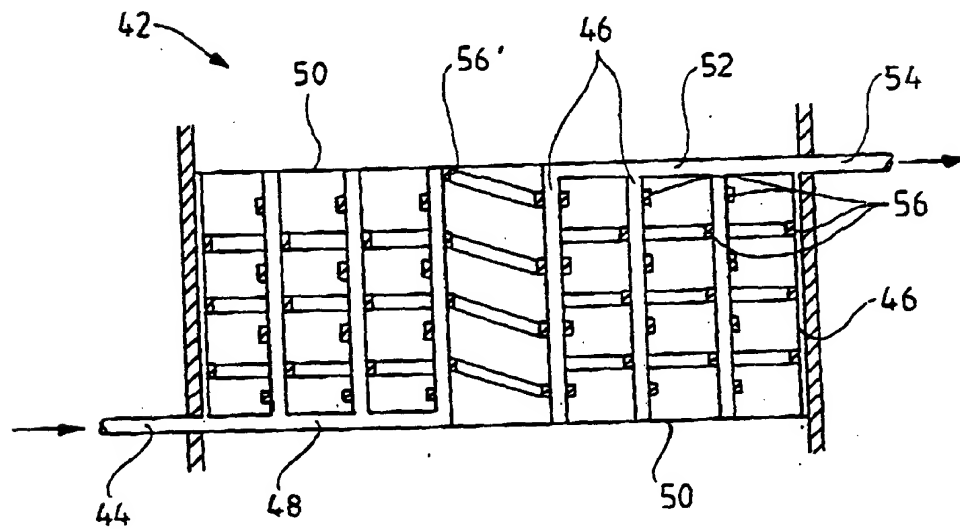


FIG. 11

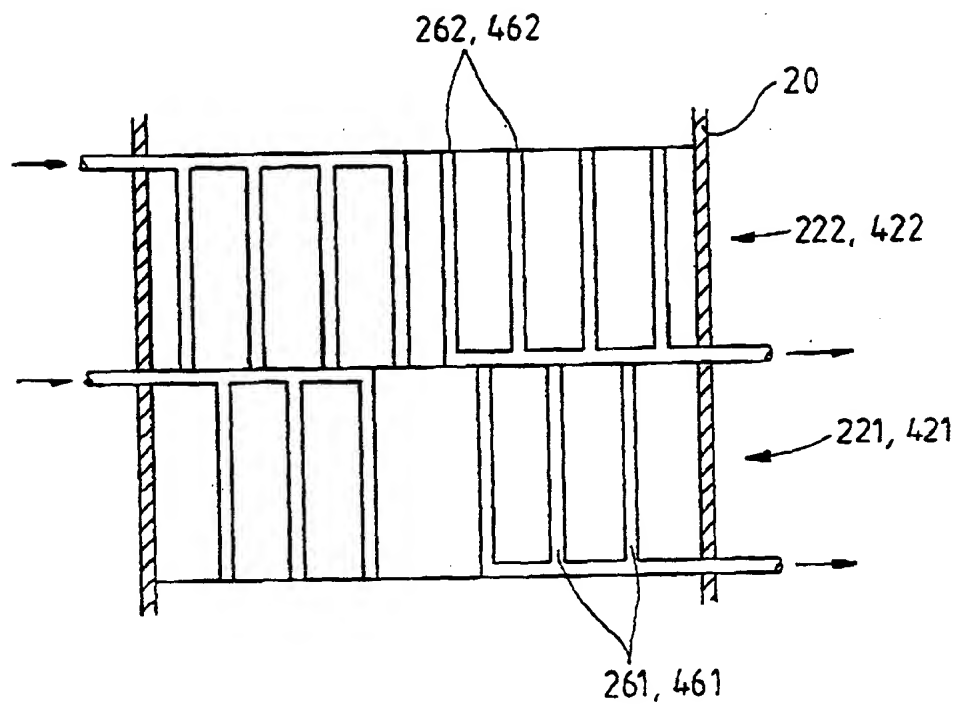


FIG. 12

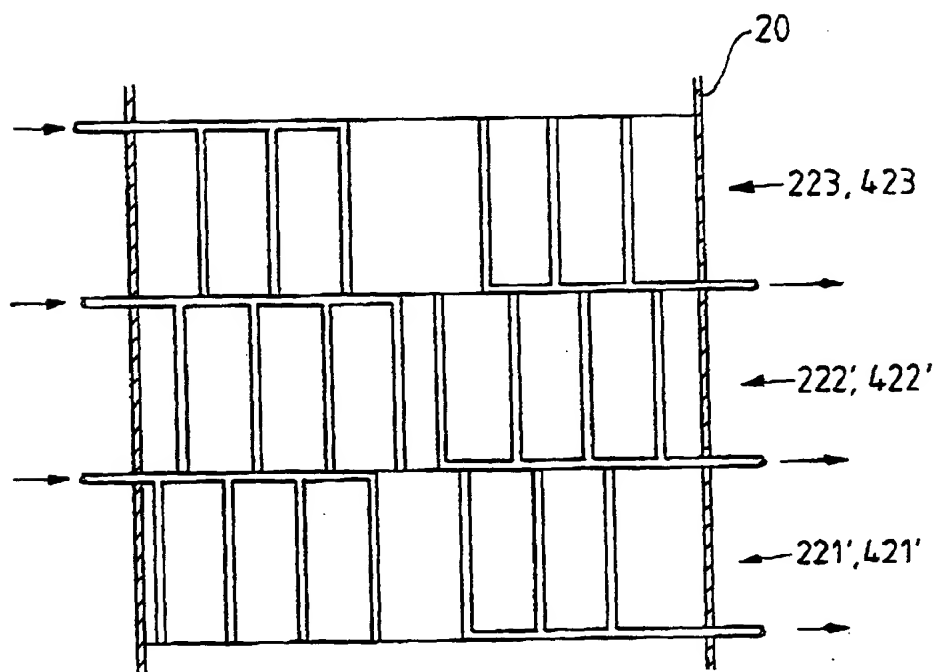


FIG. 13

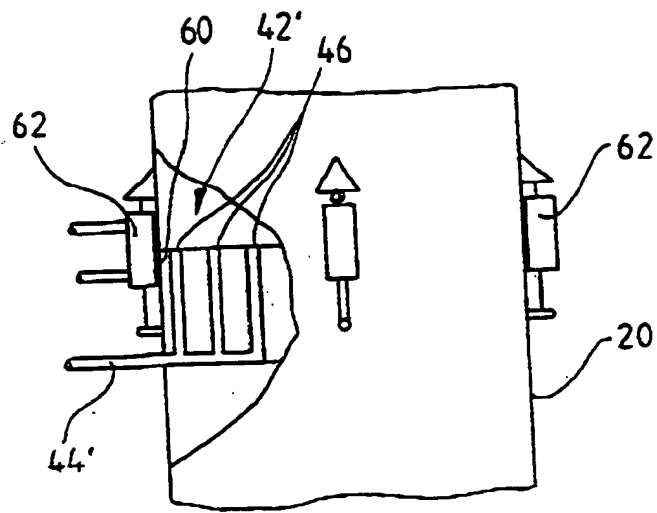


FIG. 14

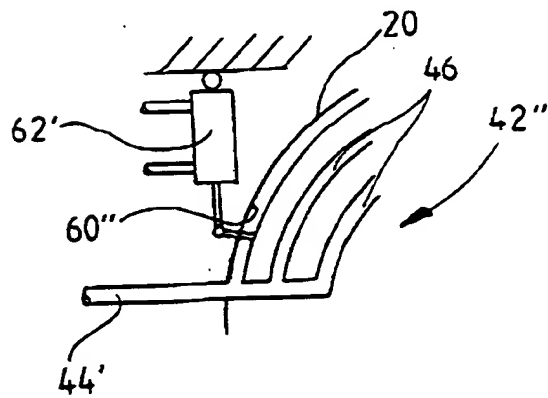


FIG. 15

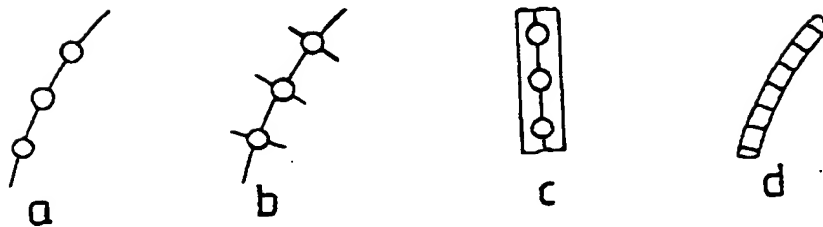


FIG. 16

